

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-70479

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月15日

C 07 D 307/68
A 01 N 43/08
43/10

7252-4C

F-7215-4H

F-7215-4H※審査請求 未請求 発明の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ヘテロ環カルボン酸誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする農園芸用殺菌剤

⑯ 特 願 昭62-227675

⑰ 出 願 昭62(1987)9月10日

⑱ 発 明 者 大 住 忠 司 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 対 馬 和 礼 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑳ 発 明 者 西 田 寿 美 雄 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

最終頁に続く

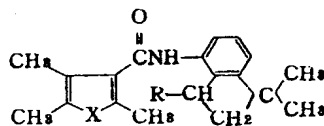
明 細 書

1. 発明の名称

ヘテロ環カルボン酸誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする農園芸用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

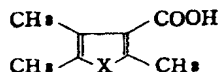
(1) 一般式



[式中、Rは水素原子またはメチル基を表わす。
Xは酸素原子または硫黄原子を表わす。]

で示されるヘテロ環カルボン酸誘導体。

(2) 一般式

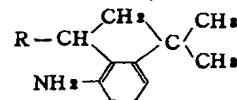


[式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表わす。]

で示されるヘテロ環カルボン酸またはその反

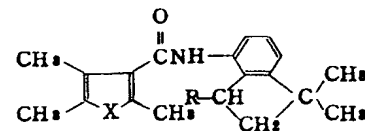
(1)

応 用 範 疇 と 一 般 式



[式中、Rは水素原子またはメチル基を表わす。]

で示されるアミノインダン誘導体とを反応させることを特徴とする一般式

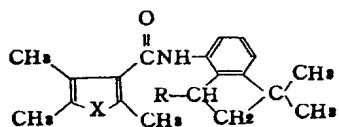


[式中、XおよびRは前記と同じ意味を表わす。]

で示されるヘテロ環カルボン酸誘導体の製造法。

(8) 一般式

(2)



[式中、Rは水素原子^(または)メチル基を表わし、
Xは酸素原子または硫黄原子を表わす。]

で示されるヘテロ環カルボン酸誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤。

8. 発明の詳細な説明

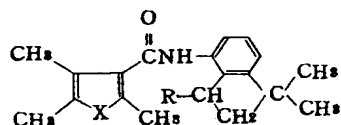
<産業上の利用分野>

本発明は、ヘテロ環カルボン酸誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする農園芸用殺菌剤に関する。

<従来の技術>

成る種のカルボン酸アニリド誘導体に殺菌活性が認められることは G. A. Whites 氏 ; Pesticide Biochemistry and Physiology 14, 26 (1980)、同 5, 880 (1975)、同 25, 188 (1986)、J. L. Hupperts 氏 ; Aust. J. Chem., 86 135 (1988)、

(8)



[I]

[式中、Rは水素原子またはメチル基を表わし、Xは酸素原子または硫黄原子を表わす。]
で示されるヘテロ環カルボン酸誘導体(以下、本発明化合物と称する。)、その製造法およびそれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤を提供するものである。

本発明化合物が優れた効力を有する植物病害としては、たとえばイネの紋枯病 (Rhizoctonia solani)、疑似紋枯病 (Rhizoctonia oryzae, R. solani Ⅲ B 型)、ムギ類のさび病 (Puccinia striiformis, P. graminis, P. recondita, P. hordei)、雪腐病 (Typhula incarnata, T. ishikariensis)、裸黑穂病 (Ustilago tritici, V. nuda)、各種作物の立枯病 (Rhizoctonia solani)、白絹病 (Corticium rolfisii)、ジャガイモ、ビートのリゾクトニア病 (Rhizoctonia

(5)

E. H. Pommer ; Proceedings of the 2nd International IUPAC Congress of Pesticide Chemistry 5, 897 (1971) 等の文献に記載されている。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、これらの文献に例示されている化合物は効力等の点で不充分であり、必ずしも満足すべきものとは言え難く、かかる欠点の少ない薬剤の開発が望まれている。

<問題点を解決するための手段>

本発明者らは、このような状況に鑑み、優れた殺菌活性を有する化合物を開発すべく種々検討した結果、下記一般式 [I] で示されるヘテロ環カルボン酸誘導体、特にその置換インダニルアミン誘導体が、上述のような欠点の少ない優れた殺菌活性を有することを見出し、本発明に至った。

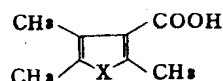
すなわち、本発明は、一般式

(4)

solani)、ナシの赤星病 (Gymnosporangium haraeum)、リンゴの黒星病 (Venturia inaequalis)、牧草、芝生等の葉腐病 (Rhizoctonia solani)、白絹病 (Corticium rolfisii)、葉さび病 (Uromyces trifolii)、雪腐病 (Typhula incarnata, T. ishikariensis) 等が挙げられる。

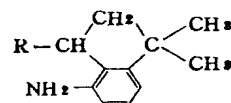
次に本発明化合物の製造法について詳しく説明する。

本発明化合物は、例えば一般式



[II]

[式中、Xは前記と同じ意味を表わす。]
で示されるヘテロ環カルボン酸またはその反応性誘導体と一般式



[III]

(6)

〔式中、Rは前記と同じ意味を表わす。〕
で示されるアミノインゲン誘導体とを反応させることによって製造することができる。

上記反応に於いて、溶媒は必ずしも必要ではないが、用いられる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、クロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、水等であり、好ましくは、テトラヒドロフランが挙げられる。

上記反応に用いられる試剤の量は、一般式〔Ⅱ〕で示されるアミノインゲン誘導体1当量に対して、一般式〔Ⅰ〕で示されるヘテロ環カルボン酸またはその反応性誘導体は、0.4～1.5当量、好ましくは、0.5～1.1当量の範囲である。

(7)

これら反応助剤は通常触媒量から2当量の範囲で使用されるが、好ましくは0.95～1.1当量で反応を行なうことができる。

反応終了後は、反応助剤あるいはその反応生成物をろ過あるいは水洗等により除去し、溶媒を留去すれば一般式〔Ⅰ〕で示されるヘテロ環カルボン酸誘導体を得ることができ、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、ジイソプロピルエーテル、ヘキサン、クロロホルム等で再結晶することによりさらに精製することもできる。

本発明化合物を殺菌剤の有効成分として用いる場合は、他の何らの成分も加えずそのまま用いてもよいが、通常は、固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合して、乳剤、水和剤、懸濁剤、粒剤、粉剤、液剤等に製剤して用いる。

これらの製剤には有効成分として本発明化合物を、重量比で0.1～99.9%、好ましくは0.2～80%含有する。

(9)

上記反応温度は任意にとりうるが通常0℃から反応液の還流温度が好ましい。

使用する一般式〔Ⅱ〕で示されるヘテロ環カルボン酸あるいはその反応性誘導体としては、対応するカルボン酸、酸無水物、酸塩化物、酸臭化物、カルボン酸エステル等をあげることができ、使用する一般式〔Ⅰ〕で示されるヘテロ環カルボン酸あるいはその反応性誘導体に応じて適当な反応助剤の存在下に反応させることができる。たとえば、カルボン酸を使用する場合には、1-(8-ジメチルアミノプロピル)-8-エチルカルボジイミドメチオゲイド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、五塩化リン等が使用でき、またカルボン酸エステルを使用する場合には、水素化ナトリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等が使用できる。さらに酸ハロゲン化物または酸無水物を使用する場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン等を使用することができる。

(8)

固体担体としては、カオリンクレー、アッタパルジャイトクレー、ベントナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、トウモロコシ穂軸粉、クルミ殻粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物があげられ、液体担体としては、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、イソプロパノール、エチレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等があげられる。

乳化、分散、湿展等のために用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキル(アリール)スルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルりん酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレ

(10)

ンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等があげられる。製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC(カルボキシメチルセルロース)、PAP(酸性りん酸イソプロピル)等があげられる。

これらの製剤は、希釈せずそのまま、または例えば水で希釈して植物体に直接施用するか、あるいは土壌に施用する。

さらに詳しくは、上記製剤を植物体へ散布または散粉するか、土壌表面へ散布、散粉または散粒するか、あるいは必要に応じてその後さらに土壌と混和するなど種々の形態で使用できる。

また、種子処理剤として用いる場合には、種子粉衣処理、種子浸漬処理等して用いることができる。また、他の殺菌剤と混合して用いることにより、殺菌効力の増強をも期待できる。さらに、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、

(1 1)

<実施例>

以下に、本発明を製造例、製剤例および試験例によりさらに詳しく説明する。

まず、製造例を示す。

製造例 1 (化合物(1)の合成)

1, 1, 8-トリメチル-4-アミノインダン 0.61 g (8.5 mmol) およびピリジン 0.40 g (5.1 mmol) をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解させ、氷冷下、内温 5℃ 以下で撹拌しながら、2, 4, 5-トリメチルフランカルボン酸クロライド 0.66 g (8.5 mmol) をテトラヒドロフラン 8 ml に溶解させた液を滴下した。滴下後、室温で一晩撹拌し、次いで水および酢酸エチルを加えて抽出した。有機層は 5% 塩酸、水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して得られた結晶を n-ヘキサンで洗浄、乾燥し、N-(1, 1, 8-トリメチル-4-インダニル)-2, 4, 5-トリメチルフランカルボン酸アミド 0.98 g を得た。

(1 8)

植物生長調節剤、肥料、土壌改良剤と混合して用いることもできる。

なお、本発明化合物は、水田、畑地、果樹園、牧草地、芝生地等の殺菌剤の有効成分として用いることができる。

本発明化合物を殺菌剤の有効成分として用いる場合、その施用量は、気象条件、製剤形態、施用時期、方法、場所、対象病害、対象作物等によっても異なるが、通常 1 アールあたり 0.5 g ~ 100 g、好ましくは、1 g ~ 50 g であり、乳剤、水和剤、懸濁剤、液剤等を水で希釈して施用する場合、その施用濃度は、0.001 % ~ 1 %、好ましくは、0.005 % ~ 0.5 % であり、粒剤、粉剤等は、なんら希釈することなくそのまま施用する。

<発明の効果>

本発明化合物は、種々の植物病原菌、特に担子菌類に属する微生物による植物病害に対して卓効を示すことから、殺菌剤の有効成分として種々の用途に用いることができる。

(1 2)

製造例 2 (化合物(4)の合成)

2, 4, 5-トリメチルチオフェンカルボン酸 0.88 g (1.92 mmol) および 1-(8-ジメチルアミノプロピル)-8-エチルカルボジイミドメチオダイド 0.57 g (1.92 mmol) を塩化メチレン 10 ml に溶かし、室温にて 1 時間撹拌した後、これに 1, 1, 8-トリメチル-4-アミノインダン 0.84 g (1.92 mmol) を加え 6 時間還流下反応させた。次いで反応液に塩化メチレンおよび水を加え抽出し、有機層を濃縮後カラムクロマトグラフィー(展開液; n-ヘキサン:酢酸エチル=80:20)で精製することにより、N-(1, 1, 8-トリメチル-4-インダニル)-2, 4, 5-トリメチルチオフェンカルボン酸アミド 0.21 g を得た。

製造例 8 (化合物(8)の合成)

2, 4, 5-トリメチルチオフェンカルボン酸エチル 0.50 g (2.58 mmol) および 1, 8-トリメチル-4-アミノインダン

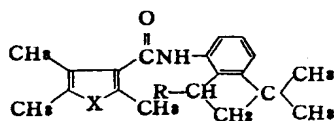
(1 4)

0.44g (2.58 mmol) をジメチルスルホキシド 10 ml に溶解させ、これに室温にて攪拌下 60% 油性水系化ナトリウム 0.10 g を添加した。その後、80~90℃にて6時間攪拌した後、反応液を氷水にあげ酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗した後濃縮し、カラムクロマトグラフィー（溶媒：n-ヘキサン：酢酸エチル=80：20）で処理し、N-(1,1,8-トリメチルチオフェンカルボン酸アミド 0.15 g を得た。

上記のような製造法によって製造できる本発明化合物のいくつかを第1表に示す。

第 1 表

一般式



で示される化合物

(1 5)

6 部、キシレン 70 部をよく混合して有効成分 10% の乳剤各々を得る。

製剤例 8

本発明化合物(1)~(4)の各々2部、合成含水酸化珪素1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ペントナイト80部およびカオリンクレー65部をよく粉砕混合し、水を加えてよく練り合せた後、造粒乾燥して有効成分2%の粒剤各々を得る。

製剤例 4

本発明化合物(1)~(4)の各々25部、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート8部、CMC 8部、水69部を混合し、粒度が5ミクロン以下になるまで湿式粉砕して有効成分25%の懸濁剤各々を得る。

製剤例 5

本発明化合物(1)~(4)の各々2部、カオリンクレー88部およびタルク10部をよく粉砕混合して有効成分2%の粉剤各々を得る。

製剤例 6

(1 7)

化合物番号	R	X	物性(融点℃)
(1)	H	O	102.8
(2)	CH ₃	O	148.9
(3)	CH ₃	S	148.0
(4)	H	S	115.2

次に製剤例を示す。なお、本発明化合物は第1表の化合物番号で示す。部は重量部である。

製剤例 1

本発明化合物(1)~(4)の各々50部、リグニンスルホン酸カルシウム8部、ラウリル硫酸ナトリウム2部および合成含水酸化珪素45部をよく粉砕混合して有効成分50%の水和剤各々を得る。

製剤例 2

本発明化合物(1)~(4)の各々10部、ポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル14部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム

(1 6)

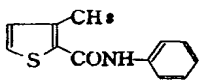
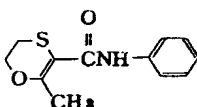
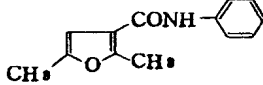
本発明化合物(1)~(4)の各々10部、ポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル1部、水89部を混合し、有効成分10%の液剤各々を得る。

次に本発明化合物が殺菌剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。なお、本発明化合物は、第1表の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は第2表の化合物記号で示す。

第 2 表

化合物番号	化学構造式	備 考
A		市販殺菌剤 メプロニル
B		市販殺菌剤 トリホリン

(1 8)

化合物記号	化学構造式	備 考
C		Pesticide Biochemistry and Physiology <u>5</u> , 380 (1975) に記載の化合物
D		市販殺菌剤カルボキシシン
E		Proceedings of the 2nd International IUPAC Congress of Pesticide Chemistry <u>5</u> , 897 (1971) に記載の化合物

また防除効力は、調査時の供試植物の発病状態すなわち葉、茎等の菌叢、病斑の程度を肉眼観察し、菌叢、病斑が全く認められなければ「5」、10%程度認めれば「4」、80%程度認めれば「3」、50%程度認めれば「2」、70%程度認めれば「1」、それ以上で化合物

(1 9)

第 8 表

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防 除 効 力
(1)	50	5
	25	5
(2)	50	5
	25	5
(3)	50	5
	25	5
(4)	50	5
	25	5
A	50	8
	25	0
C	50	0
	25	0
E	50	2
	25	0

(2 1)

を供試していない場合の発病状態と差が認められなければ「0」として、0～5の6段階に評価し、0、1、2、3、4、5で示す。

試験例 1 イネ紋枯病予防効果試験

プラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ（近畿88号）を播種し、温室内で60日間育成した。6～7葉が展開したイネの幼苗に、製剤例2に準じて乳剤にした供試化合物を、水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布4時間後、イネ紋枯病菌の含菌寒天片を貼付接種した。接種後28℃、多湿下で4日間育成し、防除効力を調査した。その結果を第8表に示す。

(2 0)

試験例 2 イネ紋枯病浸透移行効果試験

130 ml容のプラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ（近畿88号）を播種し、温室内で8週間育成した。6～7葉が展開したイネに、製剤例1に準じて水和剤にした供試化合物を、水で希釈し、その所定量を土壌に灌注後7日間温室内で育成し、イネ紋枯病菌含菌寒天片を貼付接種した。接種後28℃、多湿下で4日間育成し、防除効力を調査した。その結果を第4表に示す。

第 4 表

供試化合物	有効成分施用量 (g/10a)	防 除 効 力
(3)	100	5
(4)	100	5
A	200	2

(2 2)

試験例8 インゲン白絹病予防効果試験

250ml容プラスチックポットにあらかじめふすま培地で培養した白絹病原菌を砂壤土とよく混合し詰めた。その上にインゲン(大正金時)を播種した。製剤例1に準じて水和剤にした供試化合物を水で希釈し、その所定量を土壌に灌注した。灌注後8週間温室内で育成し、地際部の茎の発病程度により防除効力を調査した。その結果を第5表に示す。

第5表

供試化合物	有効成分施用量(g/10a)	防除効力
(1)	200	5
(2)	200	5
(3)	200	5
(4)	200	5
A	500	3

試験例4 コムギ裸黒穂病種子処理試験

製剤例1に準じて水和剤にした供試化合物
(28)

に準じて乳剤にした供試化合物を、水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布後28℃照明下で7日間育成し、防除効力を調査した。その結果を第7表に示す。

第7表

供試化合物	有効成分施用濃度(ppm)	防除効力
(1)	100	5
	50	5
(2)	100	5
	50	5
(8)	100	5
	50	5
(4)	100	5
	50	5
B	100	3
	50	0

(25完)

を、水で希釈して所定濃度にし、その葉液にコムギ裸黒穂病菌(*Ustilago tritici*)を接種感染させたコムギ種子(農林61号)を入れ、24時間浸漬処理した。その後、圃場に播種して栽培し、出穂後に穂の発病状態により防除効力を調査した。その結果を第6表に示す。

第6表

供試化合物	有効成分施用量(g/100kg種子重量)	防除効力
(8)	60	5
(4)	60	5
D	60	5

試験例5 コムギ赤さび病治療効果試験

プラスチックポットに砂壤土を詰め、コムギ(農林73号)を播種し、温室内で10日間育成した。第2~8葉が展開したコムギの幼苗にコムギ赤さび病菌の胞子を接種した。接種後28℃多湿下で1日育成し、製剤例2
(24)

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

C 07 D 333/38

識別記号

庁内整理番号

7822-4C

⑦発明者	前田	清人	兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号	住友化学工業株式会社
			内	
⑦発明者	大石	正	兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号	住友化学工業株式会社
			内	

(19) Japanese Patent Office (JP)
 (12) Open patent official report (A)
 (11) Patent application public presentation
 Showa 64-70479
 (43) A open day
 March 15, Showa 64 (1989)

(54) The name of invention
 The germicide for agricultural and horticultural which makes an active ingredient a heterocyclic carboxylic acid derivative, its manufacturing process, and it

(21) Japanese Patent Application Showa. 62-227675
 (22) application Showa -- 62 (1987) September 10
 (72) Inventor
 Tadashi Osumi
 (72) Inventor
 Kazuhiro Tsushima
 (72) Inventor
 Sumio Nishida
 (71) Applicant
 Sumitomo Chemical Co., Ltd.

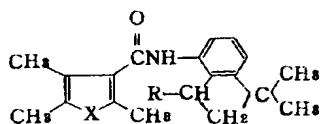
Specification

1. Name of Invention

The germicide for agricultural and horticultural which makes an active ingredient a heterocyclic carboxylic acid derivative, its manufacturing process, and it

2. Range of Patent claim

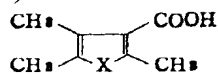
(1) General formula



[-- among a formula, R expresses a hydrogen atom or a Methyl group, and - expresses an oxygen atom or a sulfur atom]

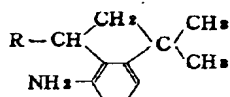
The heterocyclic carboxylic acid derivative come out of and shown.

(2) General formula



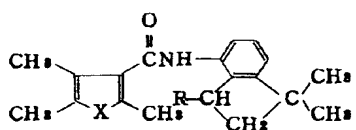
[-- X express an oxygen atom or a sulfur atom among a formula.]

The heterocyclic carboxylic acid come out of and shown or its reactant derivative, and a general formula



R expresses a hydrogen atom or a methyl group among [type.]

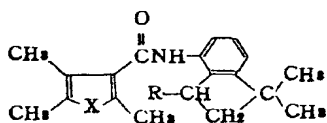
The general formula characterized by coming out and making the amino in out derivative shown react



[-- X and R express the same meaning as the above among a formula.]

It comes out, and it is shown, passes and is the manufacturing process of a terrorism ring carboxylic acid derivative.

(8) General formula



R expresses a hydrogen atom or a methyl group among [type, and X expresses an oxygen atom or a sulfur atom.]

The germicide for agricultural and horticultural characterized by coming out and containing the heterocyclic carboxylic acid derivative shown as an active ingredient.

8. Detailed Explanation of Invention

<Field of the Invention>

This invention relates to the germicide for agricultural and horticultural which makes an active ingredient a heterocyclic carboxylic acid derivative, its manufacturing process, and it.

<The conventional technology>

It is G.A. Whites et al. that sterilization activity is accepted in a certain kind of carboxylic acid anilide derivative; Pesticide Biochemistry and Physiology 14.26 (1980), the same 5.880(1976), the

same 25,188(1986), J.L.Huppats etc: Aust. J. Chem.,86185(1988), E.H.Pommer; Proceedings of the 2nd International IUPAC Congress of Pesticide Chemistry 5,897(1971).

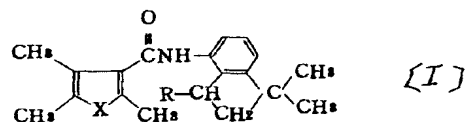
<The problem which invention tends to solve>

However, the compound illustrated by these reference is inadequate in respect of effect etc., it is hard to call it what should not necessarily be carried out satisfactory, and development of a medicine with few these faults is desired.

Means for solving < the problem >

As a result of examining many things that the compound which has the outstanding sterilization activity should be developed in view of a situation [like] with these inventors, it resulted in the heterocyclic carboxylic acid derivative shown by the following general formula [1], having [the substitution indanyl amine derivative]-outstanding sterilization activity with especially few above faults was found, and this invention.

That is and this invention are a general formula.



[-- R expresses a hydrogen atom or a Methyl group among a formula, and X expresses an oxygen atom or a sulfur atom.]

The germicide for agricultural and horticultural which comes out and contains the heterocyclic carboxylic acid derivative (compound of this invention is called hereafter.) shown, its manufacturing process, and it as an active ingredient is offered.

As plant diseases which has an effect excellent in this invention compound, it is sheath blight disease (Rhizoctoniasolani) of a rice, for example,

False sheath blight disease (Rhizoctoniaoryzae.R.solanimb type})

The rust disease of wheat (pucciniaBtriformis, P.graminis, P.recondita, P.hordei),

snow mould (Typhulaincarrata, T.ishikariensis),

Nakedness smut (Ustilagotritici, V.nuda),

drooping disease of various crops (Rhizoctoniasolani),

Southern blight (Corticiumnrolfsii),

Potato,

The RIZOKUTONIA disease of a beat (Rhizoctoniasolani),

The morning star disease of a pear (Gymnosporangiurnharaeanum),

The failure disease of an apple (Venturiainaequaris),

Grass,

large patch, such as grass (Rhizoctoniasolani),

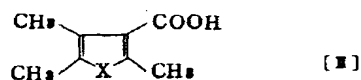
Southern blight (Corticiumrolisii),

Leaf rust disease (Uromycestrifolii),

snow mould (*Typhulaincarnata*, *T.ishikariensis*)
etc is mentioned.

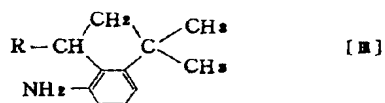
Next, it is explained in detail about the manufacturing process of this invention compound.

This invention compound is a general formula.



[-- X express the same meaning as the above among a formula.]

The heterocyclic carboxylic acid come out of and shown or its reactant derivative, and a general formula



[-- R expresses the same meaning as the above among a formula]

It can manufacture by coming out and making the amino in out derivative shown react.

As a solvent used in the above-mentioned reaction although a solvent is not necessarily required, it is benzene, for example,

Toluene,

Hydrocarbon, such as xylene

chlorbenzene,

chloride methylene,

Chloroform,

Halogenated hydrocarbon, such as a carbon tetrachloride

diisopropyl ether,

tetrahydrofuran,

Ether, such as dioxane

Acetone,

Ketone, such as methyl ethyl ketone

Ester, such as ethyl acetate

Nitril, such as acetonitril

dimethylsulfoxide,

dimethyl formamide,

It is water etc. and a tetra hydrofuran is mentioned preferably.

The quantity of the trial agent used for the above-mentioned reaction is shown by the general formula [-] to 1Eq of amino in out derivatives shown by the general formula [m], it passes, and the range of terrorism ring carboxylic acid or 0.4-1.5Eq of its reactant derivative is 0.5-1.1Eq preferably.

Although the above-mentioned reaction temperature can be taken arbitrarily, its flowing-back temperature of 0 DEG C to reaction liquid is usually desirable.

As the heterocyclic carboxylic acid shown by the general formula [-] to be used, or its reactant derivative, it is corresponding carboxylic acid,

Acid anhydride,

Acid chloride,

Acid bromide,

Carboxylate ester etc. can be raised and it can be made to react under existence of a suitable reaction auxiliary agent according to the heterocyclic carboxylic acid shown by the general formula [-] to be used, or its reactant derivative.

For example, when using carboxylic acid, it is 1-(8- dimethylaminopropyl) -8- ethyl carbodiimidemethiodide ,

dicyclohexylcarbodiimide,

When 5 chlorination phosphoric acid etc. can be used and carboxylate ester is used,

Hydrogenation sodium,

Sodium methylate,

Sodium ethylate etc. can be used.

Furthermore, it is sodium hydroxide when using an acid halogenation thing or an acid anhydride,

Water oxidization potassium,

Triethyl amine,

It can as if N- methyl morpholine etc. is used.

Although these reaction assistant agent is usually used from the amount of catalysts in a 2Eq example figure, it can react by 0.95-1.1Eq preferably.

After a reaction end removes reaction assistant agent or its reaction product by filtration or washed, and it can be it as if a solvent is distil away(ed) and the heterocyclic carboxylic acid derivative shown by the general formula [I] will be obtained,

Benzene,

Toluene,

Methanol,

Ethanol,

diisopropyl ether,

hexane,

It can do as if it refines further by re-crystallizing under chloroform etc.

When using this invention compound as an active ingredient of a germicide, any ingredients of other may not be added but you may use as it is, but it usually mixes with a solid carrier, a liquid carrier, and the auxiliary agent for a surface-active agent and other tablets,

Emulsion,

water-dispersible agent,

suspension agent,

Grain agent,
Powder agent,
It manufactures medicine and uses for liquid medicine etc.

These tablets contain this invention compound 0.2-80% preferably 0.1-99.9% by the weight ratio as an active ingredient.

As a solid carrier,
Kaolin clay,
ATTABARUJAITO clay,
bentonite,
Acid earth,
Pyrophyllite,
Talc,
Diatomite,
Calcite,
Corn corncob powder,
walnut shell powder,
urea,
Ammonium sulfate,
Fine powder or granular things, such as synthetic water oxidization silicon, are raised, and it is a liquid carrier,
Xylene,
Aromatic hydrocarbon, such as methyl naphthalene
isopropanol,
ethyleneglycol,
Alcohol, such as cellosolve
Acetone,
Cyclo hexanone,
Ketone, such as isophorone
Soybean oil,
Vegetable oil, such as cottonseed cake oil,
dimethylsulfoxide,
Acetonitrile,
Water etc. breaks.

As the surface-active agent used for emulsification, distribution, a moist exhibition, etc.,
alkyl sulfate ester salt,
alkyl (aryl) sulfonic acid salt,
dialkylsulfosuccinate,
Poliomyelitis xyethylenealkylarylether phosphoric acid ester salt,
Shade ion surface-active agents, such as naphthalene sulfonic acid formalin condensation,
polyoxy ethylene alkyl ether,
polyoxyethylenepolyoxy propylene block copolymer,
sorbitan fatty acid ester,
Non-ion surface-active agents, such as poly oxy ethylene sorbitan fatty acid ester, etc. are raised.

As the auxiliary agent for a tablet,
Lignin-sulfonic-acid salt,
Alginic acid salt,
polyvinyl alcohol,
Gum arabic,
CMC (carboxymethyl cellulose),
PAP (acid phosphoric acid isopropyl) etc. is raised.)

These tablets do not dilute, but are diluted with remaining as it is or water, and carry out the object for direct use to a vegetable object, or carry out the object for use for soil.

Furthermore, detail sprinkles or dispersing powder upper arrange manufacture agent to a vegetable object, sprinkles, dispersing powder or granular to the uppermost surface, or can be used with various forms, such as mixing with minds with soil after that if needed.

Moreover, when using as a seed processing agent, seed dressing processing, seed immersion processing, etc. can be carried out, and it can use.

Moreover, reinforcement of sterilization effect is also expectable by mixing with other germicides and using.

Further,
Insecticide,
miticide agent,
nematicidal agent,
Weed killer,
Vegetable growth regulation agent,
Manure,
It can mix with a soil improvement agent and can also use.

In addition, this invention compound,
Paddy field,
Hataji,
Orchard,
Pasture,
It can use as an active ingredient of germicides, such as a lawn ground.

When using this invention compound as an active ingredient of a germicide, change with the use amount, a climate condition, the manufactured type dress of medicine, the time for use, a method, a place, object diseases, object crops, etc., but

<The effect of invention>

This invention compound can be used for various uses as an active ingredient of a germicide as if work wonder is shown to the plant disease by the microbe belonging to various plant pathogens, especially basidium fungi.

<Case of the operation>

Below, detail explanation of this invention is further given by the example of manufacture, the example of a tablet, and test example.

First, the example of manufacture is shown.

manufacturing example 1 (composition of compound (1))

out 1, 1, and 9- trimethyl -4- amino in -- the liquid made to dissolve 0.66 g (8.5mmol) 2, 4, and 5- trimethylfrane carboxylic acid chloride in tetra hydrofuran 8ml was dropped, having made it dissolve in tetra hydrofuran 10ml, and agitating 0.61 g (8.5mmol) and pyridine 0.40, and (5.1mmol) 5 DEGC or less of inner moist under ice cold.

It agitated at room temperature after dropping overnight, and, subsequently water and ethyl acetate were added and extracted.

After chloride and water washed the organic layer 5%, it was dried with anhydrous sodium sulfate.

crystal n- hexane obtained by distil away(ing) a solvent -- washing -- drying -- N-(1, 1, 8- trimethyl -4- in DANIRU) - -- 0.98g of 2, 4, and 5- trimethylfrane carboxylic amide was obtained.

The example 2 (composition [of a compound (4)]>) of manufacture

this after setting 0.88 g (1.92mmol) 2, 4, and 6- trimethylthiophenecarboxylic acid and 1-(8- dimethylaminopropyl) -8- ethyl carbodiimidemethiodide 0.57g (1.92mmol) to chlorination methylene 10ml in dissolve and agitating at room temperature for 1 hour -- out 1, 1, and 8- trimethyl -4- amino in -- 0.84g (1.92mmol) was added and it was made to react under 6-hour flowing back

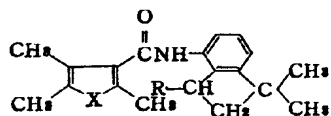
Subsequently, by adding and extracting chlorination methylene and water in reaction liquid, and refining an organic layer by after-concentration column chromatography (deployment liquid; n- hexane : ethyl acetate =80:20)

out example of manufacture 8 (composition of compound (8))2.4.6- trimethylthiophenecarboxylic acid 0.50 g (2.58mmol) ethyl and 1 and 1, and 8- trimethyl -4- amino in -- it being made to dissolve in dimethyl sulfoxide 10ml, and 0.44 g (2.58mmol)

then, the reaction after agitating at 80-90 DEGC for 6 hours -- the leg was opened in iced water and it extracted by acetate ethyl.

It condenses, after washing extraction liquid, and it processes by column chromatography (n-hexane: solvent; ethyl acetate = 80:20), and is N- (0.15 g 1, 1, and 8- trimethylthiophenecarboxylic amide was obtained.).

Some of these invention compounds which can be manufactured according to a manufacturing process like upper arrange are shown in the 1st table.
The 1st table general formula



The compound come out of and shown

化合物番号	R	X	物性 (融点℃)
(1)	H	O	102.8
(2)	CH ₃	O	148.9
(3)	CH ₃	S	148.0
(4)	H	S	115.2

Next, the example of a tablet is shown.

In addition, the compound number of the 1st table shows this invention compound.

A part is a weight part.

Tablet agent 1

pulverization mixture is improved each 50 part of this invention compound (1) - (4), lignin-sulfonic-acid calcium 8 part, sodium-lauryl-sulfate 2 part, and synthetic water oxidization silicon 45 part, and the water-dispersible agents of each of 50% of active ingredients are obtained.

The example 2 of a tablet

This invention compound (1) - (4) mixes well ten copies, 14 copies of polyoxy ethylene styl phenyl ether, six copies of dodecylbenzenesulfonic acid calcium, and 70 copies of xylene respectively, and the emulsions of each of 10% of an active ingredient are obtained.

The example 8 of a tablet

the granulation dryness after improving each 2 part of this invention compound (1) - (4), synthetic water oxidization silicon 1 part, lignin-sulfonic-acid calcium 2 part, vent night 80 part, and kaolin

clay 65 part pulverization mixture, adding water and kneading together -- carrying out -- an effective bottom -- grain [2% per part of] agents of each are obtained.

The example 4 of a tablet

This invention compound (1) e of - (4) which carries out wet pulverization and obtains the suspension agents of each of 25% of active ingredients until it mixes 25 parts, poly oxy ethylene sorbitan monooleate 8 part, CMC8 part, and water 69 part respectively and a particle size becomes 6 microns or less

The example 5 of a tablet

pulverization mixture is improved each 2 part of this invention compound (1) - (4), kaolin clay 88 part, and talc 10 part, and the powder agents of each of 2% of active ingredients are obtained.

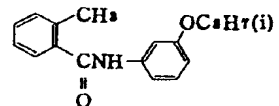
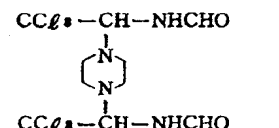
The example 6 of a tablet

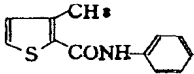
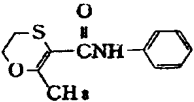
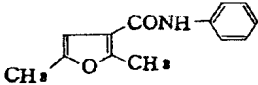
each 10 part of this invention compound (1) - (4), polyoxy ethylene styl phenyl ether 1 part, and water 89 part are mixed, and the liquid medicine of each of 10% of active ingredients is obtained.

Next, the example of an examination shows that this invention compound is useful as an active ingredient of a germicide.

In addition, the compound number of the 1st table shows this invention compound, and the compound sign of the 2nd table shows the compound used for comparison and contrast.

2nd Table

化合物番号	化学構造式	備考
A		市販殺菌剤 メフロニル
B		市販殺菌剤 トリホリン

化合物記号	化学構造式	備 考
C		Pesticide Biochemistry and Physiology <u>5</u> , 380 (1975) に記載の化合物
D		市販殺菌剤 カルボキシン
E		Proceedings of the 2nd International IUPAC Congress of Pesticide Chemistry <u>5</u> , 897 (1971) に記載の化合物

Prevention-of-the-breeding-and-extermination effect Moreover, fungus, such as an onset-of-a-disease state of the test plant at the time of investigation, i.e., a leaf, and a stalk,

Example of examination 1 rice sheath blight disease preventive effect examination

sand soil was put in the plastic pot, rice [Kinki No. 33 was planted(ed), and it raised for 60 days in the greenhouse.

The test compound used as the emulsion at seed of the rice which 6-7 leaf developed according to the example 2 of a tablet was diluted with water, and was made into predetermined concentration, and it was sprayed on leave and stems(ed) so that it might adhere enough at surface of the leave.

Pasting inoculation of the piece of fungus containing agar of rice rhizoctonia solani was carried out 4 hours after spraying.

It raised for four days 28 DEGC and under humid after inoculation, and investigated with prevention-of-the-breeding-and-extermination effect.

The result is shown in the 8th table.

8th Table

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(1)	50	5
	25	5
(2)	50	5
	25	5
(8)	50	5
	25	5
(4)	50	5
	25	5
A	50	8
	25	0
C	50	0
	25	0
E	50	2
	25	0

The example of test 2 rice sheath blight disease osmosis shift effect examination

sand soil was put in the plastic pot of 130ml, the rice (Kinki No. 88) was planted(ed), and it raised for eight weeks in the greenhouse.

The test compound used as wettable powder according to the example 1 of a tablet was diluted with water, the predetermined quantity was after [pour] raised within open room in soil on the 7th, and pasting sowing of the piece of rice sheath blight disease fungus containing agar was carried out to the rice which 6-7 leaf developed.

It raised for four days 28 DEGC and under humid after inoculation, and prevention-of-the-breeding-and-extermination effect was investigated.

The result is shown in the 4th table.

4th Table

供試化合物	有効成分施用量 (g/10a)	防除効力
(8)	100	5
(4)	100	5
A	200	2

Example of examination 8 kidney-bean white disease preventive effect examination

The white silk disease germ cultivated by plant beforehand attached to 250ml plastic pot was often mixed with sand soil.

The kidney bean (Taisho sweet potato) was planted(ed) on it.

The test compound made into the water-dispersible agent according to formulation example 1 was diluted with water, and the predetermined quantity was pour(ed) in soil.

It raised in an after [pour] eight-week greenhouse, and prevention-of-the-breeding-and-extermination effect was investigated according to the onset grade of the stalk of soil.

The result is shown in the 5th table.

5th Table

供試化合物	有効成分施用量(g/10a)	防除効力
(1)	200	5
(2)	200	5
(3)	200	5
(4)	200	5
A	500	3

Example of examination 4 wheat naked black seed disease seed processing examination

The test compound used as wettable powder according to the example 1 of a tablet was diluted with water, and was made into predetermined concentration, the wheat seed (agriculture and forestry No. 61) which carried out inoculation infection of the wheat loose smut bacillus (*Ustilagotritici*) was put into the medical fluid, and immersion processing was carried out for 24 hours.

Then, it planted(ed) and grew at the garden place and prevention-of-the-breeding-and-extermination effect was investigated according to the onset-of-a-disease state of an ear after earing up.

The result is shown in the 6th table.

6th Table

供試化合物	有効成分施用量 (g/100kg種子重量)	防除効力
(8)	60	5
(4)	60	5
D	60	5

The example of examination 5 wheat rust disease medical treatment effect examination

Sand loam was put in the plastic pot, sowing of wheat (agriculture and forestry No. 73) was carried out, and it raised for ten days in the greenhouse.

The spore of wheat rust disease was inoculated into the seedling of wheat which the 2-3rd leaves developed.

It raised under after [inoculation] 28-degree-C humid on the 1st, the test compound used as the emulsion according to the example 2 of a tablet was diluted with water, and was made into predetermined concentration, and stems and leaves spraying of it was carried out so that it might adhere to surface of the leave enough.

It raised for seven days under after [spraying] 28-degree-C lighting, and prevention-of-the-breeding-and-extermination effect was investigated.

The result is shown in the 7th table.

7th Table

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(1)	100	5
	50	5
(2)	100	5
	50	5
(8)	100	5
	50	5
(4)	100	5
	50	5
B	100	3
	50	0

A page [1st] continuation
 (72) Inventor Kiyoto Maeda
 (72) Inventor Tadashi Oishi